

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03074481
PUBLICATION DATE : 29-03-91

APPLICATION DATE : 14-08-89
APPLICATION NUMBER : 01207856

APPLICANT : PARKER KOSAN KK;

INVENTOR : NAKAMURA MASASHI;

INT.CL. : C09D175/04

TITLE : RUST-PROOFING AND CHIPPING-RESISTANT COATING COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF.

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject composition suitable for anti-chipping coat, under-coat, stone-guard, etc., by mixing a polyol, a polyisocyanate, a wax, a tackifier, a rust-proofing agent and a solvent.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by mixing (A) a polyol having ≥ 2 hydroxyl groups in one molecule, (B) a polyisocyanate having ≥ 2 isocyanate groups in one molecule, (C) a wax, (D) a tackifier, (E) a rust-proofing agent (the components A to E constitute non-volatile components) and (F) a solvent. The amounts of the components C, D and E are 40-70 pts.wt., 40-70 pts.wt. and 10-35 pts.wt. based on 100 pts.wt. of A+B, respectively. The amount of the solvent F is preferably $\leq 50\%$ of the whole composition.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平3-74481

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 D 175/04

識別記号

PHW

庁内整理番号

7602-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑮ 発明の名称 防錆性耐チップング皮膜用組成物とその調整方法

⑯ 特 願 平1-207856

⑰ 出 願 平1(1989)8月14日

⑱ 発 明 者	置 田	宏	神奈川県横須賀市汐見台3-21-9
⑱ 発 明 者	西 原	瑛	神奈川県横浜市金沢区釜利谷町1905-57
⑱ 発 明 者	中 村	匡 視	東京都葛飾区柴又1-39-14
⑲ 出 願 人	パーカー興産株式会社		東京都中央区日本橋2丁目15番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 藤 本	磯	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

防錆性耐チップング皮膜用組成物とその
調整方法

2. 特許請求の範囲

1. 同一分子中に水酸基2ケ以上を有するポリオール(A)と、同一分子中にイソシアネート基2ケ以上を有するポリイソシアネート(B)、ワックス(C)、粘着付与剤(D)、及び防錆剤(E)を不揮発性分とし、これに溶剤(S)を混合して成ることを特徴とする防錆性耐チップング皮膜用組成物。

2. 前記(A)の含有する水酸基に対する(B)の含有するイソシアネートのモル比が0.5~1.5の範囲である請求項1記載の防錆性耐チップング皮膜用組成物。

3. (A)と(B)の合計100重量部に対し、(C)を40~70重量部、(D)を40~70重量部、(E)を10~35重量部の混合比率とし、溶剤(S)を全組成物の50%以下とすることを特徴とする、請求項2記載の防錆性耐チップング皮膜用組成物。

4. 同一分子中に水酸基2ケ以上を有するポリオール(A)と、ワックス(C)と、粘着付与剤(D)と、防錆剤(E)との混合物、またはこれに溶剤(S)を混合して第1のシステム液とし、同一分子中にイソシアネート基2ケ以上を有するポリイソシアネート(B)またはこれに溶剤(S)を混合して第2のシステム液とし、塗装直前に前記第1のシステム液に第2のシステム液を混合することを特徴とする防錆性耐チップング皮膜用組成物の調整方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、車両等が走行する際に小石、碎石等を跳ね上げて車両等の金属外装部に衝撃を与え、該金属外装の表面に形成されている保護膜等を傷をつけることによって、耐食性が低下するのを防止するために、これらの金属製品に塗装される組成物、すなわち、一般にアンチ・チップングコート、アンダーコート、ストーンガード等と称されている防錆性耐チップング皮

膜用組成物に関するものである。

(従来の技術)

車両、特に乗用車、トラック等の耐久品質向上に対する要求は近年とみに高くなって来ている。

これに対し自動車メーカーは防錆鋼板の導入、化成処理のフルディップ化、電着塗装のカチオン化、塗料の高性能化等で対処して来ているが、走行中に跳上げられる小石、碎石などの衝撃による車両床下の腐食防止は、その衝撃の強さの為に、耐衝撃性のある塗料、例えばPVC塗料を相当厚く塗装して防ぐか、本来耐食性の高いプラスチックで覆うか、あるいは当該部品そのものをプラスチック化する以外に良い対策が見当らない。

また、北米、北欧などの寒冷地では、路面の凍結防止用に岩塩、塩化カルシウム等が散布されるために、特に腐食が助長され、これらの地域向の車両についてチッピング対策は重要な問題である。車両の走行により飛び跳ねた小石、碎石などの衝撃による損傷を防止するために、車両等の外装材に塗布される組成物(以下、耐チッピング塗

膜を厚くし難いことや、塗膜そのものの物性の低さ、例えばクラックやチョーキング等を起し易く、また耐水性や耐湿性も高くないことにより、その防錆性、耐チッピング性は充分なものではなかった。

これらの欠点を改良するために、ワックスと防錆剤並びに合成樹脂又は原料オリゴマーの混合物を使用する下記の如き特許出願がなされている。

すなわち、特開昭51-16339～16341ではワックスと併用する樹脂として、エポキシ樹脂とフェノール樹脂またはカルボキシル基含有ポリブタジエンを開示し、特開昭59-43074及び43075では、ワックスと併用する樹脂として、スチレンーエチレン、ブチレンースチレン共重合体を特許請求の範囲に記載し開示しており、後者の特開昭59-43075中には、石油樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂、ポリブテン樹脂、アルキッド樹脂等の、共用成分と相溶性のある合成樹脂を必要に応じて添加可能であることを開示している。

特開昭54-33542号は、耐高温性の優れたペトロ

料と称す)としては種々提案されているが、特に車両の床下等には跳ね石の衝撃に耐えると共に、優れた防錆性を発揮させるために、いわゆるアスファルトワックス、ビチューメンワックス、厚膜ワックス等と称され、アスファルト、ワックス、防錆剤を主体とする塗料を厚塗りするか、塩化ビニール系ベースストレッチン塗料や合成ゴムラテックス系塗料を厚塗りした上に、更にワックスと防錆剤を主体とする塗料を塗布する方法や耐衝撃性の強いウレタン塗料が使われてきた。

(例えば、R.R.Roeslan, V. Mirgel SAE, Tech. Paper 890350)

これらの耐チッピング塗装でワックスが使用される理由の一つは、耐チッピング塗膜に移行することによる損傷部位に対する自己修復性によってワックスを併用しない塗膜系に比較して、その防錆性が格段に優れているためである。

しかし、アスファルトワックス系にあっては、塗料組成物中の固形分を高くし難いことにも起因して、塗装時の塗料垂れや乾燥性のために、塗装

ラタムあるいはグリースを基剤とし、これにギルソナイトおよびポリオレフィン系炭化水素系列の他の物質、例えば、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリエステルなどの樹脂を使用することができると述べている。但し、このものの用途としては車両等の耐チッピング皮膜は挙げられておらず、重油タンクや配管等の防錆が主であるとされている。

特開昭56-112975は石油スルホン酸金属塩に酸化ベトロラタム金属塩と、ロウ状物質、合成樹脂、ラノリン及びその脂肪酸金属塩混合体と合成スルホン酸金属塩との混合物及び有機質溶媒を配合した自動車用防錆材料で、合成樹脂としてフェノール樹脂や石油樹脂等を例示している。

特開昭60-35063はワックス酸化物とワックス炭化水素を、ワックスの酸価が特定の範囲になるように混合したワックス、有機アミン、水溶性樹脂、ポリエチレンまたはポリプロピレンワックス及び金属石ケンを混合した水性エマルジョンタイプの自動車用防錆剤であり、前記の水溶性樹脂の

例として、アクリル樹脂エマルジョン、ポリアクリル酸またはそのアルカリ塩、ポリアクリル酸オキシエステル、ポリメタクリル酸オキシエステル、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、カルボキシメチルセルローズ及びそのアルカリ塩、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ポリエチレンオキシドを挙げている。

特開昭 63-189478は、アスファルト、石油スルホン酸金属塩、酸化ベトロータム金属塩、ロウ状物、マイクロワックス、ラノリン脂肪酸金属塩、可塑剤、溶剤体質顔料及び添加剤を組合せてなる防錆塗布剤で、これに、更に改質剤、及び無機系ダレ防止剤を添加し、不揮発分が70%である防錆塗布剤であり、上記改質剤として、SBR等のゴム、EVA、常温乾燥型アルキッド樹脂、ウレタン樹脂等を例示しているが、塗装作業性が低下することから、その添加量を10%以下に限定している。

以上、公知の公開公報のうちワックス類と低分

1000 μ m)する方式は一工程ですみ、ワックスも含有するため自己修復性もあるが、前述の如く、塗膜そのものの物性の低さ、例えば、クラックやチョーキングを起し易く、また耐水性や耐湿性も充分ではない。このため、先に引用した公開特許公報の如く、ワックスと樹脂類を併用して塗膜物性を向上させる試みも提案されてはいるが、高分子量のポリマー、すなわち、重合反応を完結した分子量の高い熱可塑合成樹脂を溶剤に溶解して添加する形式のものは、粘度が高くなって作業性が低下し、粘度を下げるために添加量を下げれば特性向上度が低くなるという相容れない条件がある。これを避けるため、オリゴマータイプの架橋性樹脂、すなわち、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を混合する方法もみられるが、耐衝撃性や常温乾燥性については充分ではない。

(課題を解決するための手段)

以上の問題点を解決するために、本発明の発明者らは種々検討の結果、下記の如き考え方と手段

子量とオリゴマー型樹脂原料を使用しているものとしては、エポキシ樹脂、常温乾燥型アルキッドを使用した例はあるが、本願発明のように、ポリウレタン樹脂原料であるポリオールとポリイソシアネートを原料状態のまま組成物中に組み入れたものは見当らない。

(発明が解決しようとする課題)

現用のアンダーボディーワックスのうち、ポリ塩化ビニル系の耐チップング塗料を厚塗りし(通常500~1000 μ m)、この上に防錆についての自己修復性の大きいワックスを50~200 μ m程度塗布する2層方式は、チップングを受けた場合でも防錆性は良いが、下記の如き問題がある。

1) 第2図(A)のように2工程塗布である。

2) 上塗りワックス層の耐摩耗性が低く、第2図(B)に示すように走行中に受ける摩擦によって削り取られ易く、このため第2図(C)のように自己修復性が低下する。

次に、アスファルトワックスすなわち、アスファルトとワックスの混合物を単層塗布(通常500~

に上って、その目的を達成し得た。すなわち、

1) 塗装工程を短縮し、且つ、チップング傷に対して自己修復性を持たせるため、ワックスを組成物中に含ませるワンコート方式とする。

2) 塗膜物性を高くするため、ワックスと合成樹脂を併用し、第1図(A)に示すように合成樹脂をマトリックス(海)とし、ワックスがこの中に分散した形(島)とし第1図(B)のようにキズが生じて第1図(C)のように修復されるタイプとする。

A) 合成樹脂として、重合反応の完了した高分子量の樹脂を用いたのでは、粘度上昇等で作業性が悪くなるため、塗装時には低粘度の反応型オリゴマーを用い、塗装後に重合反応を起させて高分子樹脂を生成させる。

B) 反応型オリゴマーとしては常温での反応性が早く反応後は生成する樹脂として耐摩耗性、耐衝撃性の高いポリウレタン樹脂を生成する原料、すなわち、ポリオールとポリイソシアネートを選びこれらとワックスとを併用する。

*) ポリウレタン系塗料の接着性は本来可成り高いものであるが、ワックスとの併用による接着性の低下は粘付与剤の添加でカバーする。

*) 以上の組成によっても或程度の耐食性は保持されるが、長期の耐食性付与のため防錆剤を併用する。

ト) ポリオールとポリイソシアネートの反応性は早いので、両者の混合後の可使時間は余り長くない。このため、ポリオール、ワックス、粘着付与剤、防錆剤を予め均一に混合した第1のシステム液(A液)をつくり、これを使用直前にポリイソシアネートと混合後塗装するか、または、2液用のスプレーガンを用いて塗装する以上の手段により、現在用いられている耐チップング塗料の問題点を解決した新規な耐チップング塗装用組成物、すなわち

同一分子中に水酸基2ケ以上を有するポリオール(A)と、同一分子中にイソシアネート基2ケ以上を有するポリイソシアネート(B)、ワックス(C)、粘着付与剤(D)、及び防錆剤(E)を不揮発性

る。すなわち、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族及び脂環族ジイソシアネート、及びこれらのジイソシアネートの2量体、3量体並びに、これらのジイソシアネートとポリオールの反応物であるいわゆるプレポリマータイプのポリイソシアネート等が単独に、もしくは数種混合して用いられる。

ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)は、夫々の品種、触媒の種類や使用量によっても異なるが、速に反応して、機械的、化学的な特性、例えば耐摩耗性、耐衝撃性、耐薬品性等の高いポリウレタン樹脂を生成するのでライン塗装での速乾性を要求される自動車床下用の耐チップング塗料用ビヒクルとして好適である。

前述の如く、特開昭63-189478は、アスファルト、ワックス、防錆剤等を含む防錆塗布剤に改質剤を1~10重量%添加し、改質剤の一つとして、

分とし、これに溶剤(S)で希釈した組成物から得られる塗膜が、前述の目的を充分に満足し得ることを見出した。

以下に、本出願の発明内容について詳しく説明する。

主成分(A)、すなわち、同一分子中に水酸基2ケ以上を有するポリオールとしては、ポリウレタン樹脂原料として通常市販されている各種のポリオール、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール、ポリジエンポリオール及びその水添物等が使用可能であるが、中でもポリジエン系ポリオールがワックスとの相溶性や耐チップング性などの性能面から最も好ましい。

主成分(B)、すなわち、同一分子中にイソシアネート基2ケ以上を有するポリイソシアネートとしては、ポリオールと同様に、ポリウレタン樹脂原料として通常市販されている各種のポリイソシアネートから目的に応じて適宜選んで使用され

クレタン樹脂を挙げてはいるが、実施例では単に「改質剤」とあるのみで具体的物質名の記述はなく、また、たとえ線状で可溶性のウレタン樹脂を用いたとしても、該明細書中にも既に述べられている通り、粘度が高くなって塗装作業性が悪くなるので、稀薄な溶液とするか、少量の使用に止まらざるを得ない。この点、本発明に於いては、低分子量のモノマー、オリゴマーであるポリオール、ポリイソシアネートを原料として使用しているので、多量に使用しても組成物粘度はかえって低下するくらいで、塗装作業性に影響はない。塗膜中では網状構造の強靱なポリウレタンを形成し得る点で特開昭63-189478とは全く異なるものである。

ポリオールとポリイソシアネートの使用比率としては、ポリオールが多過ぎると生成塗膜の耐水性が低下し、ポリイソシアネートが多過ぎると架橋がかかり過ぎて塗膜が硬くなり過ぎたり、湿度の影響から発泡を起したりするため、水酸基/イソシアネート基のモル比で0.5~1.5、好ましくは

0.7~1.3、最も好ましくは、0.9~1.2 とするのが適当である。

また、ポリオールとしてはポリジエン系のポリオール及びその水添物例えば、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール、ポリクロブレンポリオール、ポリオレフィンノール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等を用いるのが、耐衝撃性の点から好ましい。また、これらのポリオールを用いた場合には、ポリオールと相溶性の高いポリイソシアネート、例えばポリブタジエン系イソシアネートを用いるとポットライフが短くなり易いので、どちらかと言えばポリエーテル系プレポリマータイプのポリイソシアネートを用いる方が望ましい。

次に、成分(C)であるワックスについて述べる。ここで、ワックスとしては、例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタレンワックス、ペトロラタム、スラッグワックス、ワセリン等の石油系ワックス；フィッシュエートロブシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレン等の合成

(α および β ピネンの重合体等)、脂肪族系炭化水素樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン系樹脂、芳香族系石油樹脂など。

(D)の添加量としては、前記(A)+(B)の100重量部に対して40~70重量部、好適には40~60重量部、特に好適には45~55重量部とするのが良い。

成分(E)の防錆剤としては、石油スルホン酸及びその金属塩、酸化ワックス類の金属塩又は、エステル、ラノリンの金属塩及びエステルが挙げられる。そして、上記金属塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または亜鉛、アルミニウム塩が一般的であり、この中でアルカリ土類金属塩が好ましく、バリウム塩が特に適している。

(E)の使用量としては、前記(A)+(B)の100重量部に対し、10~35重量部、特に22~30重量部を用いるのが良い。

この場合、酸化ワックス類の金属塩及びエステル、ラノリンの金属塩及びエステルについては、前述の如く(C)のワックス成分として使用し得る

ワックス；ラノリン、カルナバワックス等の動物系ワックス及びそれらの誘導体ワックス例えば、酸化ワックス及びその金属塩、並びにエステル、ラノリン金属塩及びそのエステルが単独又は2種以上混合して用いられ、而して、組成物中へのワックスの混合量としてはポリオール(A)とポリイソシアネート(B)の合計100重量部に対し、40~70重量部、好ましくは40~60重量部特に好ましくは45~55重量部が用いられる。

成分(D)、すなわち粘着付与剤としては、一般に粘着付与剤として用いられ、下記の示されているような(シーエチシー社、Technical Report No.32『塗料添加剤の製法、処方、開発』165頁(1984.8.22))すなわち、軟化点5~150℃、分子量200~1500程度のオリゴマーが用いられる。

粘着付与剤としては、次のようなものがある。

ロジン、変性ロジンおよびこれらのエステル化物、フェノール系樹脂、ロジンおよびアルキルフェノール変性キシレン樹脂、テルペンフェノール系樹脂、ポリテルペン系樹脂

ものである。

前述の如く、本組成物の必須不揮発成分としてはポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、ワックス(C)、粘着付与剤(D)、防錆剤(E)が使用されるが、この他に、塗装用組成物に一般的に使用される成分、すなわち、顔料(着色体質、防錆等)、酸化防止剤、紫外線吸収剤、沈降防止剤、分散助剤、粘度調整剤、消泡剤、可塑剤、硬化促進剤、防菌剤、難燃剤等を本発明の目的を害さない限り、適宜使用し得ることは勿論である。

以上述べた如き不揮発性の必須成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)と、各種添加剤のほかに、塗装性を良くするために溶剤(S)が混合使用される。

溶剤としては、特に限定はしないが、主成分、特にワックスとの相溶性や、塗膜の乾燥性等の点から炭化水素系溶剤、すなわち、揮発油、ミネラルスピリット、灯油等の脂肪族炭化水素及びキシレン等の芳香族炭化水素が主として用いられる。

而して、乾燥性や引火の危険性を考慮すると、沸点が100~250℃、特に150~200℃の範囲の

ものが最も好ましい。

更に、環境問題及び乾燥性の点からみると、使用する溶剤量は組成成分全量中の50%以下、好ましくは40%以下、特に好ましくは30%以下とするのが適当である。

本発明の組成物の調整方法については、特に制限はないが、ポリオール成分(A)とポリイソシアネート成分(B)を混合した後は、たとえ低温、無触媒でも反応が進行するため、予めポリオール(A)、ワックス(C)粘着付与剤(D)及び防錆剤(E)の必須4成分と含有する第1のシステム液(A液)と第2のシステム液(B液、通常はポリイソシアネート(B)を稀釈せずそのまま使用)を別々に用意し、使用直前に予め均一に混合して一液として使用するのが第1のシステム液(A液)と第2のシステム液(B液)の混合比率を正確にする点から望ましいが、噴霧塗装の場合は、いわゆる、Two-stream-Gun, Two-Head-Gunを用いてGun内、又はスプレーガン出口で第1のシステム液(A液)と第2のシステム液(B液)を混合し、本発明の組成物

移行して修復されるが、ワックス層が残っていないHの部分にキズが生じた場合は修復されない。

(実施例)

以下実施例により、更に本発明を説明する。

実施例1

攪拌機付ステンレス容器中に、粘着付与剤(D)としてテルペンフェノール系樹脂(軟化点100℃、分子量650)を50重量部、溶剤(S)としてミネラルスピリット100重量部を入れ、120～130℃で加熱溶解させる。次にポリオール(A)としてポリブタジエン系ポリオール(官能基数2、水酸基価105、ヨウ素価420)35重量部、ワックス成分(C)としてベトロラタム(融点77.5℃、油分8.6%)50重量部、防錆剤(E)として石油スルホン酸バリウム(バリウム含量8.5%、塩基価0.3mg KOH/g)25重量部を入れ、100℃で加熱溶解後、均一に攪拌しつつ60℃迄冷却し、攪拌を止めて常温迄放冷し、第1のシステム液とした。

これに、第2システム液、つまりポリイソシアネート(B)としてポリエーテル・MDI系プレポ

を形成させることも出来る。塗装方法としては噴霧塗装法が最も好ましいが、勿論他の塗装方法例えば、刷毛、ロール、浸漬塗装法も適用し得る。(作用)

本発明方法によれば、従来の塩化ビニールとワックスによる2層方式を1コート方式にし得るため、工程削減ひいてはコスト低下が可能となり、また、従来のアスファルト系ワックスに比較して、耐摩耗性(耐常温ナット落下性)が著しく高い塗膜が得られるようになった。

本発明の組成物を使用する耐チップング皮膜は第1図(A)のように形成され被塗装膜層1)上に被着された樹脂層2)のマトリックス(海)中には防錆添加剤とワックスの混合物(ホ)が小さい島状に分散されているのでチップングによりキズがどの場所に生じてもワックス、防錆添加剤が被塗装第1図、A)のように移行しキズの一部分が修復される、これに反し従来技術の2層方式では、第2図(C)のようにアンダーボディーワックス層が残存している部分Fにキズが生じた場合はワックスが

リマー(官能基数2、イソシアネート含量5.2%)65重量部を添加、手早く混合し塗装用液を作製した。JIS G-3141のダル鋼板(SPCC-SD鋼板(150×70×0.8mm))に直接、または20μm厚の電着塗装(ED)(神東塗料(株)サクセード1000N5.0グレー)を施して後前記の本発明塗料を所定膜厚になる如く噴霧塗装し、室温で1週間放置後、次記の方法によって性能評価した。結果は他の実施例と共に、まとめて表1～表9に示した。

(塗膜性能評価方法)

1.耐寒グラベロ試験

試験片を-40℃の冷凍庫中に5時間放置後、圧力5Kg/cm²、6号碎石、500gの条件下でグラベロ試験機(Qパネル社製)を用いて、グラベロ試験を行い、塗膜が剝離した部分の面積に対する百分率で示した。

2.耐常温ナット落下試験

室温中で試験片を80°の角度にセットし、内径20φのパイプを用いて、高さ2mより、M-4ナットを500g/回落下させ、一部でも、素地が露

出した時点までのナット重量を以て示した。

3. 基盤目剝離試験

試験片上に、カッターを用いて、塗膜に1mm角の基盤目100個を刻み、テープ密着後、急速に剝離し、残存した基盤目の個数を測定する。

(最良100/100 ~ 最悪0/100)

4. 塩水噴霧試験

J I S K 2246に従って、塩水噴霧試験を行い、錆の発生した面積を%で示した。

5. 湿潤試験

J I S K 2246に従って、湿潤試験を行い、錆の発生した面積を%で示した。

6. Q C T 試験

Q C T 試験後(Qパネル社製)を用いてQ C T 試験を行い、錆の発生した面積を%で示した。

実施例2~34、及び比較例1~7

実施例1とはほぼ同様に行い、評価結果とともに表1~表9に示した。

実施例1~10は、(A)ポリオール、(B)イソシアネートの種類、実施例4・16~26は、(C)ワック

スの種類、実施例4・27~32は、(E)防錆剤の種類、実施例33~34は顔料の種類を、それぞれ変えて、本発明の方法に基づいて行った配合組成及びそれを行なった塗膜の性能評価結果を示したものである。

比較例1~4は、必須成分(A)+(B)、(C)(D)

(E)の各々1成分を除いたもので、実施例4と比較して(E)を除いた比較例1、(C)を除いた比較例3は、耐食性、即ち、塩水噴霧試験、湿潤試験、Q C T 試験の結果が極めて悪い。(D)を除いた比較例2は、塗膜密着性が劣った。樹脂、即ち(A)及び(B)を除いた、比較例4は、塗膜が極めてやわらかく、耐寒グラベロ試験、耐常温ナット落下試験が劣った。比較例5は、従来用られているアスファルト単独のもので、耐寒グラベロ試験、耐常温ナット落下試験が劣った。比較例6は、従来用られているP V C単独で耐食性、即ち塩水噴霧試験が劣った。比較例7は、従来用られている、アンダーボディーワックス(床下用車体防錆剤)単独で、耐常温ナット落下性が劣った。

表1表

第一システム	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A) ポリブタジエン系ポリオールイ)	35		60		
(A) ポリブタジエン系ポリオールロ)		55		78	67
(C) ベトロラタム	50	50	50	50	50
(D) テルベンフェノール系樹脂	50	50	50	50	50
(E) 石油スルホン酸バリウム塩	25	25	25	25	25
(S) 増粘剤	100	100	100	100	100
()					
()					
()					
()					
(B) ポリエーテル系ポリイソシアネートイ)	65	45			
(B) ポリエーテル系ポリイソシアネートロ)			40	22	
(B) ポリブタジエン系ポリイソシアネート					33
第4層					
第2層					
シ					
ス					
B					
デ					
ラ					
ク					
試験					
(-40℃、純面積%)					
耐薬品グラベロ試験					
300μm	0	0	0	0	0
500μm	0	0	0	0	0
300μm	0	0	0	0	1
500μm	0	0	0	0	0
300μm	4.0	3.5	3.5	3.0	2.5
500μm	37.0	32.0	29.0	24.0	15.0
300μm	4.0	3.5	3.5	3.0	2.5
500μm	37.5	31.5	30.0	24.5	15.5
SPC 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
ED 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
SPC 200μm	0	0	0	0	0
ED 200μm	0	0	0	0	0
SPC 200μm	0	0	0	0	0
ED 200μm	0	0	0	0	0
SPC 200μm	0	0	0	0	0
ED 200μm	0	0	0	0	0
SPC 200μm	0	0	0	0	0
ED 200μm	0	0	0	0	0

第2表

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
システムA				63	63
(A) ポリブタジエン系ポリオール D)					
(A) ポリイソブレン系ポリオール	90				
(A) ポリクロロブレン系ポリオール		88			
(A) ポリオレフィン系ポリオール			78		
(A) ポリエステル系ポリオール				15	
(A) ポリエーテル系ポリオール					15
(C) ペトロラタム	50	50	50	50	50
(D) テルペンフェノール系樹脂	50	50	50	50	50
(E) 石油スルホン酸バリウム塩	25	25	25	25	25
(S) 溶剤	100	100	100	100	100
(I)					
システムB					
(I)					
(B) ポリエーテル系ポリイソシアネート D)	10	12	22	22	22
耐寒グラベロ試験 (-40℃、剥離面積%)	300μm	3	2	2	3
	500μm	0	0	0	0
	300μm	3	2	2	3
	500μm	0	0	0	0
耐常温ナット落下試験 (ナット重量、kg)	300μm	5.0	4.5	3.0	3.0
	500μm	55.5	43.0	25.0	26.0
	300μm	4.5	4.5	3.0	3.0
	500μm	53.5	42.5	25.0	25.5
基礎目録試験 (残存割合)	SPC 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100
	ED 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100
	SPC 200μm	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
塩水噴霧試験 (結露面積%)	1000hr	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
	SPC 200μm	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
塩酸試験 (結露面積%)	1000hr	0	0	0	0
	SPC 200μm	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
	SPC 200μm	0	0	0	0

第3表

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
システムA					
(A) ポリブタジエン系ポリオール D)	78	78	78	78	78
(C) ペトロラタム	50	50	50	50	50
(D) ポリテルペン	50				
(D) ロジンエステル		50			
(D) 石油樹脂 I)			50		
(D) 石油樹脂 D)				50	
(D) クマロン-インデン樹脂					50
(E) 石油スルホン酸バリウム塩	25	25	25	25	25
(S) 溶剤	100	100	100	100	100
(I)					
システムB					
(I)					
(I)					
(B) ポリエーテル系ポリイソシアネート D)	22	22	22	22	22
耐寒グラベロ試験 (-40℃、剥離面積%)	300μm	0	0	0	0
	500μm	0	0	0	0
	300μm	0	0	0	0
	500μm	0	0	0	0
耐常温ナット落下試験 (ナット重量、kg)	300μm	2.5	2.5	2.5	3.0
	500μm	10.5	13.5	14.5	16.0
	300μm	2.5	2.5	2.5	3.0
	500μm	11.0	13.5	15.0	17.0
基礎目録試験 (残存割合)	SPC 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100
	ED 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100
	SPC 200μm	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
塩水噴霧試験 (結露面積%)	1000hr	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
	SPC 200μm	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
塩酸試験 (結露面積%)	1000hr	0	0	0	0
	SPC 200μm	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0
	SPC 200μm	0	0	0	0

第4表

シ ス テ ム 液	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
(A) ポリブタジエン系ポリオール D)	78	78	78	78	78
(C) マイクロクリスタレンワックス	50				
(C) ペトロラタム		25		40	40
(C) パラフィンワックス		25			
(C) ワセリン			50		
(C) モンタンワックス				10	
(C) フィーシャートロブスワックス					10
(D) テルペンフェノール系樹脂	50	50	50	50	50
(E) 石油スルホン酸バリウム塩	25	25	25	25	25
(S) 溶剤	100	100	100	100	100
シ ス テ ム 液	()				
()					
(B) ポリエーテル系ポリイソシアネート D)	22	22	22	22	22
耐薬グラハロ試験 (-40℃、剥離面積%)	300 μ m	0	0	0	3
	500 μ m	0	0	0	0
	300 μ m	0	0	0	2
	500 μ m	0	0	0	0
耐高温ナット落下試験 (ナット重量、kg)	300 μ m	3.5	3.0	3.0	3.5
	500 μ m	30.0	24.5	24.5	31.5
	300 μ m	3.5	3.0	3.0	3.5
	500 μ m	29.0	24.0	25.0	32.0
基礎目利試験 (残存個数)	SPC 200 μ m	100/100	100/100	100/100	100/100
	ED 200 μ m	100/100	100/100	100/100	100/100
塩水噴霧試験 (結露時間%)	SPC 200 μ m	0	0	0	0
	ED 200 μ m	0	0	0	0
浸漬試験 (結露時間%)	SPC 200 μ m	0	0	0	0
	ED 200 μ m	0	0	0	0
QCT試験 (結露時間%)	SPC 200 μ m	0	0	0	0
	ED 200 μ m	0	0	0	0

第5表

シ ス テ ム 液	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
(A) ポリブタジエン系ポリオール D)	78	78	78	78	78
(C) ペトロラタム	30	30	40	40	40
(C) ポリエチレンワックス	20				
(C) ポリプロピレンワックス		20			
(C) ラノリン			10		
(C) カルナバワックス				10	
(C) 酸化ワックス					10
(D) テルペンフェノール系樹脂	50	50	50	50	50
(E) 石油スルホン酸バリウム塩	25	25	25	25	25
(S) 溶剤	100	100	100	100	100
シ ス テ ム 液	()				
()					
(B) ポリエーテル系ポリイソシアネート D)	22	22	22	22	22
耐薬グラハロ試験 (-40℃、剥離面積%)	300 μ m	3	0	2	3
	500 μ m	0	0	0	0
	300 μ m	3	0	2	3
	500 μ m	0	0	0	0
耐高温ナット落下試験 (ナット重量、kg)	300 μ m	3.5	3.5	2.5	2.5
	500 μ m	32.0	34.0	11.5	31.0
	300 μ m	3.5	3.5	2.5	2.5
	500 μ m	31.5	31.5	11.0	31.0
基礎目利試験 (残存個数)	SPC 200 μ m	100/100	100/100	100/100	100/100
	ED 200 μ m	100/100	100/100	100/100	100/100
塩水噴霧試験 (結露時間%)	SPC 200 μ m	0	0	0	0
	ED 200 μ m	0	0	0	0
浸漬試験 (結露時間%)	SPC 200 μ m	0	0	0	0
	ED 200 μ m	0	0	0	0
QCT試験 (結露時間%)	SPC 200 μ m	0	0	0	0
	ED 200 μ m	0	0	0	0

第7表

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
シ ス テ ム 液 A	(A) ポリブタジエン系ポリオール D)	78	78	78	78	78
	(C) ペトロラタム	30	50	50	50	50
	(C) 酸化ワックスカルシウム塩	20				
	(D) テルペン-フェノール系樹脂	50	50	50	50	50
	(E) 石油スルホン酸バリウム塩	25	15		15	15
	(E) 酸化ワックスエステル		10	25		
	(E) ラノリン金属塩				10	
	(E) ラノリンエステル					10
	(S) 溶剤	100	100	100	100	100
	()					
シ ス テ ム 液	()					
	()					
耐 寒 グ ラ ベ ロ 試 験 (-40℃、粘弾率%)	(B) ガリエーテル系ポリインシアネート D)	22	22	22	22	22
	300 μ m	0	0	0	0	2
	500 μ m	0	0	0	0	0
	300 μ m	0	0	0	0	2
耐 熱 グ ラ ベ ロ 試 験 (150℃、粘弾率%)	500 μ m	0	0	0	0	0
	300 μ m	4.0	2.5	2.5	3.0	3.0
	500 μ m	38.0	14.0	11.5	16.0	16.5
	300 μ m	4.0	2.5	2.5	3.0	3.0
耐 熱 グ ラ ベ ロ 試 験 (150℃、粘弾率%)	500 μ m	37.5	13.5	11.5	15.5	16.0
	300 μ m	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	500 μ m	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	300 μ m	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐 熱 グ ラ ベ ロ 試 験 (150℃、粘弾率%)	500 μ m	0	3	0	3	3
	300 μ m	0	0	0	0	0
	500 μ m	0	0	0	0	0
	300 μ m	0	0	0	0	0
耐 熱 グ ラ ベ ロ 試 験 (150℃、粘弾率%)	500 μ m	0	0	0	0	0
	300 μ m	0	0	0	0	0
	500 μ m	0	0	0	0	0
	300 μ m	0	0	0	0	0

		実価例11	実価例12	実価例13	実価例14
システムA	(A) ポリブタジエン系ポリオール D)	78	78	78	78
	(C) ペトロラタム			50	50
	(D) テルペン-フェノール系樹脂	50	50	50	50
	(E) 石油系ルホン酸バリウム塩	75		25	25
	(F) 酸化ワックスエステル		75		
	(F) 炭酸カルシウム			50	
	(G) カーボンブラック				3
	(S) 増剤	100	100	100	100
	()				
	()				
システムB	()				
	()				
耐摩グラベロ試験 (-40℃、片面積%)	(B) ポリエーテル系ポリイソシアネート D)	22	22	22	22
	SPC 300μm	1	0	3	0
	500μm	0	0	0	0
	ED 300μm	2	0	3	0
耐常温ナット落下試験 (ナット重量、kg)	500μm	0	0	0	0
	300μm	3.0	3.0	4.5	3.0
	500μm	24.0	21.5	44.0	26.0
	ED 300μm	3.0	3.0	4.5	3.0
基礎引剥離試験 (引張強度)	500μm	24.5	22.0	43.5	26.0
	SPC 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100
	ED 200μm	100/100	100/100	100/100	100/100
	SPC 200μm 1000hr	0	0	0	0
塩水噴霧試験 (結露%)	ED 200μm	0	0	0	0
	SPC 200μm 1000hr	0	0	0	0
QCT試験 (片面積%) 1000hr	SPC 200μm	0	0	0	0
	ED 200μm	0	0	0	0

城日城

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
シ ス テ ム 液 A	(A) ポリブタジエン系ポリオール D)	78	78	78		77.7
	(C) ペトロラタム	50	50		50	97.7
	(D) テルペンフェノール系樹脂	50		50	50	
	(E) 石油スルホン酸バリウム塩		25	25	25	
	()					
	(5) 溶剤	85	75	75	54	
	()					
	()					
	()					
	()					
シ ス テ ム 液	()					
	()					
耐熱グラベロ試験 (-40℃、試験面積%)	(B) ポリエーテル系ポリイソシアネート D)	22	22	22		
	300 μ m	0	0	0	100	5
	500 μ m					
	ED	0	0	0	100	5
耐熱グラベロ試験 (-40℃、試験面積%)	300 μ m					
	500 μ m					
	ED					
	ED					
耐熱グラベロ試験 (-40℃、試験面積%)	300 μ m	3.5	2.5	3.0	0.5	1.0
	500 μ m	25.0	12.5	17.5	1.0	2.0
	ED	3.5	2.5	3.0	0.5	1.0
	ED	24.5	12.5	17.0	1.0	2.0
耐熱グラベロ試験 (-40℃、試験面積%)	300 μ m	100/100	50/100	100/100	—	—
	500 μ m	100/100	95/100	100/100	—	—
	ED	80	0	50	0	0
	ED	0	0	0	0	0
耐熱グラベロ試験 (-40℃、試験面積%)	300 μ m	50	0	30	0	0
	500 μ m	30	0	10	0	0
	ED	80	0	50	0	0
	ED	0	0	0	0	0

[illegible]

(効果)

本発明の耐チップング用組成物は、第1のシステム液(A液)と第2のシステム液(B液)とを別々に調整し、使用直前に混合する方式としたり、又はスプレーガンを用いて両液を混合することにより単層コート方式とすることができる。

しかも、被塗装膜上の樹脂層のマトリックス(海)中に防錆添加剤とワックスの混合物が島状に分散されるので、塗膜層にチップングなどによるキズが生じてもキズの発生場所に影響されずにワックス分が内部の被着面に向かって移行してキズの一部が修復され、耐寒グラベロ試験、耐常温ナット落下試験、基盤目剥離試験、塩水噴霧試験、湿潤試験、QCT試験などでも優れた成績を示し耐チップング皮膜用組成物としての特性も良好であり防錆皮膜の産業において貢献するところが多い。

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)は本発明による被膜層の塗布直後の状態を示す断面図、同図(B)は樹脂層が一部摩損

した状態、同図(C)はクラックが発生したがワックスがキズの奥に移行した状態を示し、第2図(A)は従来技術による2層塗膜層の塗着直後の断面図、同図(B)はアンダーボディーワックス層が破損した状態を示し、同図(C)は傷の発生位置によりワックスの移行が起る場合と起らぬ場合を示す断面図である。

図面中の符号

イ) 被塗装膜層

ロ) PVC層

ハ) アンダーボディーワックス層

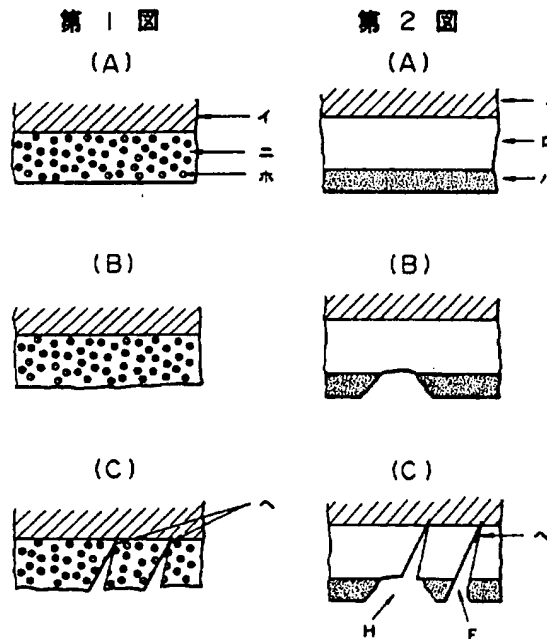
ニ) 樹脂層

ホ) ワックス、防錆添加剤混合物

ヘ) 移行ワックス、防錆添加剤混合物

代理人 弁理士 藤本 碩

代理人 弁理士 後藤 武夫



- イ) 被塗装膜層
ロ) PVC層
ハ) アンダーボディーワックス層
ニ) 樹脂層
ホ) ワックス、防錆添加剤混合物
ヘ) 移行ワックス、防錆添加剤混合物